

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-86529

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月11日

B 28 D 7/00

B 01 D 39/14

C 02 F 3/20

Z

A

D

7148-4F

6703-4D

6703-4D

7432-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 多孔性複合シート及びその製造法

⑯ 特 願 平1-225945

⑰ 出 願 平1(1989)5月30日

⑱ 発 明 者	網 本	博 幸	京都府宇治市宇治小坂23番地	ユニチカ株式会社中央研究 所内
⑱ 発 明 者	判 田	輝 夫	京都府宇治市宇治小坂23番地	ユニチカ株式会社中央研究 所内
⑱ 発 明 者	中 西	清 隆	京都府宇治市宇治小坂23番地	ユニチカ株式会社中央研究 所内
⑱ 発 明 者	越 後	良 彰	京都府宇治市宇治小坂23番地	ユニチカ株式会社中央研究 所内
⑲ 出 願 人	ユニチカ株式会社		兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地	

明 細 書

1. 発明の名称

多孔性複合シート及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維長が1 μ m～30 μ mの短繊維と硬化したバインダーとが一体化したシートであって、シートの一方の面から他の面に貫通した連続気孔を有し、シート全体の気孔率が40～80%、曲げ強度が50kg/cm以上、曲げ弾性率が1000kg/cm以上、水吸い上げ速度が80mm/10秒以上、吸水率が60重量%以上であることを特徴とする表面平滑性に優れた多孔性複合シート。

(2) 無溶剤性を規定する日本工業規格JIS-K-6811:1993の5.3.2〔成形材料(円板式擠れ)〕に基づく樹脂の伸びが3cm～15cmの熱硬化性フェノール樹脂の粉粒体と繊維長が1 μ m～30 μ mの短繊維とを混合してウェブを形成し、しかる後に加圧・加熱して上記フェノール樹脂を硬化させて多孔性複合シートを形成し、次いで、この多孔性複

合シートに繊維1 μ m以下のシリカ系微粒子を添着させることを特徴とする表面平滑性に優れた多孔性複合シートの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面平滑性、透水性、力学的特性等に優れ、吸水板、調湿板、水蒸気膜等として好適な多孔性複合シート及びその製造法に関する。

(従来の技術)

従来、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアクリロニトリル等の熱可塑性高分子の微粒体をシート状に焼結成形して形成した連続気孔を有する多孔性シートが知られており、これらの多孔性シートは、散気板、濾過材等の用途に広く用いられている。

これらの多孔性シートは、その材料として使用する上記熱可塑性高分子の特性に起因して疎水性であるため、その用途は限られていた。

そこで、本発明者らは、ある程度の親水性を有

特開平3-80529(2)

するフェノール樹脂であって、特定の熱流動性を有する熱硬化性フェノール樹脂の微粒体を焼結成形して多孔性成形体を製造する方法を先に提案した(特開昭63-83127号公報)。しかし、上記の方法によって得られる多孔性シートは、フェノール樹脂の微粒体が焼結されて点接着で融着しているだけであるので、曲げ強度等の力学的特性が必ずしも十分ではなかった。さらに、気孔率も概々40%程度が限度であって、多孔体の緻密化を図ることが困難であった。

そこで、本発明者らは、このような問題を解決するために、強化繊維と特定の熱硬化性フェノール樹脂とから、力学的特性と通気性に優れた多孔性複合シート及びその製造法を提案した(特開平1-185427号公報)。しかし、この提案による多孔性複合シートは、ある程度の水の保持量は確保できるものの、十分な吸水速度が得られないという問題点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、かかる問題点を解決するため、

先に気孔率が大きく、気孔率が大きいかかわらず曲げ強度等の力学的特性に優れ、親水性、特に吸水速度の違い多孔性複合シート及びその製造法を提案した(特開昭63-114368号)。しかし、この提案による多孔性複合シートは、吸水特性は大幅に改善されたものの、シートの表面平滑性において改善すべき課題が残されていた。

そこで、本発明の課題は、表面平滑性に優れ、親水性、力学的特性にも優れた多孔性複合シート及びかかる多孔性複合シートを容易に得ることができる製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、このような課題を解決するため鋭意研究の結果、短繊維とバインダー樹脂とから得られる複合シートに特定の微粒子を添着することにより、表面平滑性に優れ、力学的特性と親水性にも優れた多孔性複合シートが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の多孔性複合シートは、繊維長が1 μ m～30 μ mの短繊維と硬化したバインダーと

が一体化したシートであって、シートの一方向の面から他の面に貫通した連続気孔を有し、シート全体の気孔率が40～80%、曲げ強度が50kg/cm以上、曲げ弾性率が1000kg/cm以上、水吸い上げ速度が30mm/10秒以上、吸水率が80重量%以上であることを特徴とする。

また、本発明の製造法は、熱流動性を規定する日本工業規格JIS-K-6911:1974の5、3、2〔成形材料(円板式流れ)〕に基づく樹脂の伸びが3cm～15cmの熱硬化性フェノール樹脂の粉粒体と繊維長が1 μ m～30 μ mの短繊維とを混合してウェブを形成し、しかる後に加圧・加熱して上記フェノール樹脂を硬化させて多孔性複合シートを形成し、次いで、この多孔性複合シートに粒径1 μ m以下のシリカ系微粒子を添着させることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の多孔性複合シートは、短繊維とバインダーとからなり、短繊維と硬化したバインダーとが一体化しているものである。

ここで、短繊維としては、ポリエチレンテレフタレート繊維、低熔点の変性ポリエステル繊維、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン繊維、カイノール繊維(日本カイノール(株)の商品名)等のフェノール樹脂繊維等の有機高分子からなる合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維等からなるものが挙げられる。

本発明で用いられる短繊維の繊維長は、1 μ m～30 μ mであり、好ましくは3～25 μ m、より好ましくは5～10 μ mである。繊維長が30 μ mを超えると、十分な表面平滑性が得られにくく、一方1 μ m未満の場合は補強材としての効果が十分發揮し得ない。

また、繊維の繊維度は、1～20デニールが好ましい。次に、本発明におけるバインダーとしては、例えば、酸酐又は軟化点が150℃以下の熱硬化性樹脂、あるいは熱可塑性樹脂が用いられる。これらの樹脂の形態は、粉粒体状で用いられる。このうち、好ましいバインダーとしてはフェノール樹脂が挙げられる。フェノール樹脂としては、フェノール

特開平3-86529(3)

類とアルデヒド類とを反応させて得られる熱硬化性のフェノール・アルデヒド樹脂、フェノール類とアルデヒド類と含窒素化合物とを反応させて得られる熱硬化性の含窒素フェノール・アルデヒド樹脂等が挙げられる。

次に、本発明のシートは、シートの一方向から他の面に貫通した連続気孔を有する。かかる連続気孔は、シートを構成する短繊維の空隙をぬって折れ曲り、一方の面から他方の面に貫通しているもの、一方の面から他方の面に比較的直線的に貫通しているもの等が挙げられる。

本発明において連続気孔の有無は次のようにして判断する。まず、厚さ2mmの複合シートから直径10mmの円板を切り抜き、この円板に1N/5minの割合で空気を流した場合に、圧力損失が2000mm H₂O 以下の場合に連続気孔を有すると判断する。上記空気を流した場合の圧力損失が小さいほど複合シートに占める連続気孔の割合が多いことを意味する。また、上記の圧力損失は、シートの通気性の程度をも表すものである。本発明のシートに

おいては、上記圧力損失が1000mm H₂O 以下であることが好ましく、特に好ましくは300mm H₂O 以下である。

さらに、本発明の複合シートは、気孔率(%)が40～80%である。

ここで、気孔率(%)は、複合シートの全容積に対する気孔容積の割合を百分率で表したものである。かかる気孔率(%)は、具体的には次のようにして測定される。まず、複合シートの乾燥重量 W (g)と体積 V (cc)を測定する。次に、シートを粉末状にして複合シートの真密度 ρ (g/cc)を測定し、気孔率(%)を次式により算出する。

$$\text{気孔率(}\%) = \left(1 - \frac{W}{\rho \times V}\right) \times 100$$

かかる気孔率が40%未満では、連続気孔の割合も少なくなり、通気性が低下するので好ましくない。一方、気孔率が80%を超えると、複合シートの曲げ強度等の力学特性が低下する傾向があるので好ましくない。

次に、本発明の複合シートは、曲げ強度が50kg

/cm以上かつ曲げ弾性率が1000kg/cm以上を有する。曲げ強度は高ければ高いほどよいが、通常50～300kg/cmのものが適当である。曲げ強度が50kg/cm未満の場合は、破損するおそれがあるので好ましくない。曲げ弾性率も高ければ高いほどよいが、通常1000～10000kg/cmのものが適当である。曲げ弾性率が1000kg/cm未満の場合は、剛度性が不足気味となるので好ましくない。

ここで、曲げ強度及び曲げ弾性率は、JIS-K-7203:1993[硬質プラスチックの曲げ試験方法]の規定に基づいて測定したものである。

さらに、本発明の複合シートは、水吸い上げ速度、すなわち吸水速度が30mm/10秒以上を有する。

かかる水吸い上げ速度は、具体的には次のようにして測定する。まず、厚さ1～5mmの複合シートから、幅20mm、長さ150mmの板を切り抜く。次に、この板を長手方向に垂直に立てて下端30mmを水中に浸漬し、このときから10秒後の板中の上昇水位を読み取り、その値を水吸い上げ速度とする。かかる水吸い上げ速度が30mm/10秒未満では、水蒸

気板等を使用するような場合に、蒸気速度が速くなるので好ましくない。

また、本発明の複合シートは、吸水率が80重量%以上である。

ここで、吸水率(重量%)は、複合シートを水に十分浸した場合に、シートが保持できる水の割合を示す。

かかる吸水率(重量%)は、具体的には次のようにして測定する。まず、複合シートの乾燥重量 W_1 (g)を測定する。次に、シートを水に十分に浸漬した後、水中から引き上げて水を切り、濾れた状態における重量 W_2 (g)を測定し、次の式から算出する。

$$\text{吸水率(重量}\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

かかる吸水率が80重量%未満では、吸水板等を使用するような場合に、水の保持量が少なくなるので好ましくない。

上記本発明多孔性複合シートは、例えば、本発明の製造法によって好ましく製造される。

特開平3-86529(4)

本発明の製造法においては、まず、熱収縮性を規定する日本工業規格 JIS-K-6911, 1973 の 5.3.2「成形材料(円板状物)」に基づく樹脂の伸びが 3 cm～15 cm の熱硬化性フェノール樹脂粉粒体と短繊維とを混合して、ウェツプを形成する。ウェツプを形成するには、公知のカーディングマシンあるいは空力学的ウェツプフオーマのような装置を利用すればよい。また、ウェツプを形成した後、カレンダーロールに通すことにより、所望の厚みのマツトを得ることができる。

上記の日本工業規格 JIS-K-6911, 1973 の 5.3.2「成形材料(円板状物)」は、樹脂の熱収縮性を、樹脂を圧縮成形して得られる円板状の成形品の直径の大きさによって評価する試験法であるが、具体的には、5 g のフェノール樹脂を 166 ± 5 °C の温度に保った金型の上に円柱状に鍛せ、このフェノール樹脂に 2500 kgf の荷重を 60 秒間かけることにより円板状の成形品を圧縮成形し、得られた円板状成形品の直径(長さ及び短径の平均値をもって円板の直径とする。)を樹脂の伸びと

するものである。

本発明で好適に使用されるフェノール樹脂は、かかる試験法によって測定した樹脂の伸びが 3 cm～15 cm の範囲にある熱硬化性フェノール樹脂である。本発明の製造法において、樹脂の伸びが 3 cm 未満の熱収縮性を有するフェノール樹脂を使用した場合には、目的とする多孔性複合シートを形成しにくい。たとえ形成できたとしても、力学的特性の不十分な複合シートしか得られない傾向がある。一方、樹脂の伸びが 15 cm を超える熱収縮性を有するフェノール樹脂を使用した場合には、加圧・加熱によって多孔性シートの表面部分が融着しやすい傾向があり、そのため、連続気孔を有する多孔性複合シートを得にくい傾向がある。

本発明で使用されるフェノール樹脂の粉粒体の粒子サイズは、直径 50～500 μm の球形又はこの程度の大きさの不定形の粒子が好ましく用いられるが、100～300 μm 程度の粒径がより好ましい。また、円柱状、楕円体状の粉粒体を使用することも可能である。

短繊維と混合する樹脂量は、得られる複合シートの重量あたり 10～90 重量%、好ましくは 30～70 重量%の範囲である。上記樹脂量が 10 重量%より少ない場合には、十分な力学的特性を得ることが困難になることがあり、一方、90 重量%を超えると、気孔率が低下して連続気孔が少なくなり、通気性が低下する傾向がある。

また、ウェツプを形成する際に、必要に応じてアルミナ、シリカ、タルク、カーボンブラック、黒鉛、二硫化モリブデン、フッ素樹脂の粉末等の充填剤、着色剤として顔料又は防カビ剤、難燃剤等を加えてもよい。

次に、ウェツプないしマツトを加圧・加熱して、短繊維に付着した未硬化の熱硬化性フェノール樹脂を硬化させる。加圧・加熱は、圧力 1～10 kg/cm²、温度 140～180 °C で 1～20 分間の範囲で行うことが好ましく、特に圧力 3～8 kg/cm²、温度 150～170 °C で 3～10 分間の範囲で行うことが好ましい。

次に、加圧・加熱して硬化した多孔性複合シートに、粒径 1 μm 以下のシリカ系微粒子を添着す

る。かかるシリカ系微粒子の添着は、シリカ系微粒子の水分分散液を前記多孔性複合シートに含浸、乾燥することによって行うことが好ましい。

ここでシリカ系微粒子としては、無水珪酸又は含水珪酸の微粒子等が挙げられる。粒径が 1 μm より大きいシリカ系微粒子を用いると、添着量が主じたり、シートとの接着力が弱くなって十分な添着量が得られず、水吸い上げ速度及び吸水率が低下する傾向があるので好ましくない。

本発明の製造法においては、上記のシリカ系微粒子を上記のように水分分散液として上記多孔性シートに含浸して添着させるものであるが、かかるシリカ系微粒子を分散する溶媒、すなわち分散媒としては、水以外に、エタノール、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒を用いてもよい。これらの分散媒のうち、上記多孔性シートに対する親和性がよく、コストが安価で、かつ取扱いや乾燥が容易な点からして、水分分散媒が特に好ましい。

上記シリカ系微粒子の分散液の濃度は、1～40

特開平3-86529(5)

重量%とすることが好ましい。濃度が1重量%未満の場合は、上記の多孔性複合シートへのシリカ微粒子の添着量が少なくなるため、十分な親水性が得られないことがあり、一方、濃度が40重量%を超えると、多孔性複合シートへの含浸に当り凝着が生じたり、乾燥後に上記シリカ微粒子が飛散したりすることがあるので好ましくない。また、このシリカ系微粒子の分散液中には、シリカ微粒子と多孔性シートとの密着性を向上させるために、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(N-β-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が含有されていてもよく、また、分散液の安定性を向上させるために、カチオン系、アニオン系、ノニオン系等の界面活性剤が含有されていてもよい。

加圧・加熱して硬化した多孔性複合シートに添

着させるシリカ系微粒子の量は、多孔性複合シートの重量当たり0.01~15重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲である。上記のシリカ系微粒子の量が0.01重量%より少ない場合には、十分な吸水速度が得られないことがあり、一方、15重量%を超えると、上記シリカ系微粒子が乾燥後に飛散することがある。

シリカ系微粒子をより強固に固着させるためには、シリカ系微粒子を添着した後に多孔性複合シートを熱処理することか好ましい。かかる熱処理は、60~110℃の温度で10~60分間程度で行うことが好ましい。

かくして、短繊維とフェノール樹脂とからなり、短繊維と硬化したフェノール樹脂とが一体化したシートであって、シートの一方向の面から他の面に貫通した連続気孔を有し、シート全体の気孔率が40~80%であり、曲げ強度が50kg/cm以上、曲げ弾性率が1600kg/cm以上、水吸い上げ速度が36mm/10秒以上、吸水率が80重量%以上の表面平滑性の良好な多孔性複合シートが形成される。通常、

上記加圧・加熱によって、複合シートの表面は、連続気孔が貫通した部分を除き、上記熱硬化したフェノール樹脂で被覆される。

本発明において好ましく用いられるフェノール樹脂は、例えば、フェノール類又はノボラック樹脂とアルデヒド類とを縮合反応剤及び塩基性化合物の存在下に水性媒体中で反応させることにより製造することができる。かかるフェノール類としては、フェノールの他にフェノール誘導体が挙げられる。フェノール誘導体としては、例えば、炭素数1~9のアルキル基で置換されたm-アルキルフェノール、o-アルキルフェノール、p-アルキルフェノール、具体的にm-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-プロピルフェノール、レゾルシンオール、ビスフェノールA及びこれらのベンゼン核又はアルキル基の水素原子の一部又は全部が塩素又は臭素で置換されたハロゲン化フェノール誘導体等が挙げられる。なお、フェノール類としてはこれらに限定されるものではなく、その他のフェノール性水酸基を有する化合物

であれば、いかなる化合物でも使用することができる。また、これらのフェノール類は、2種以上を用いることもできる。

上記のフェノール樹脂を製造するために用いるノボラック樹脂は、シユウ酸、塩酸又は硫酸等の酸性触媒の存在下に、先に述べたフェノール類をアルデヒド類に対して1対1以下のモル比で反応させて得られる直鎖状の分子構造を有する熱可塑性樹脂であり、炭化法により測定した融点が70~160℃の固相状の樹脂である。かかるノボラック樹脂は、市販品として容易に入手することができる。

また、上記フェノール樹脂を製造するために用いるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドはもとより、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフタルール等が挙げられる。

アルデヒド類のフェノール類に対する使用量としては、モル比で1~2、特に1.1~1.4が好ましい。また、アルデヒド類のノボラック樹脂に対し

特開平3-86529(6)

る使用量としては、50重量%以下が好ましい。

さらに、上記フェノール樹脂を製造するために用いる懸濁安定剤としては、実質的に水に不溶性の無機塩類又は水溶性有機高分子が挙げられる。実質的に水に不溶性の無機塩類としては、例えば、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム等が好ましい。かかる実質的に水に不溶性の無機塩類の添加方法としては、かかる実質的に水に不溶性の無機塩類を直接反応系に添加してもよいが、フェノール樹脂の製造反応時に、かかる実質的に水に不溶性の無機塩類を生成し得る2種以上の水溶性無機塩類を添加してもよい。

実質的に水に不溶性の無機塩類を生成し得る水溶性無機塩類としては、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム及びフッ化アンモニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種と、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの塩化物、硫酸塩及び硝酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種等が挙げられる。

また、水溶性有機高分子としては、例えば、ア

ラビアゴム、ガツチゴム、ヒドロキシングアルゴム、部分加水分解ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉及び珪素等が挙げられる。かかる水溶性有機高分子は、単独もしくは混合して用いることができる。また、実質的に水に不溶性の無機塩類と水溶性有機高分子とを併用してもよい。

塩基性化合物としては、例えば、苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アジモニウム水、ヘキサメチレンテトラミン、ジメチルアミン、ジエチレントリアミン及びポリエチレンジアミン等が挙げられるが、特にアジモニウム水又はヘキサメチレンテトラミンが好ましい。かかる塩基性化合物は、単独又は混合して使用することができる。

本発明に用いるフェノール樹脂を製造するために使用する水性媒体としては、水の他、有機溶剤を含有した水でもよい。かかる水性媒体の使用量としては、生成するフェノール樹脂の固形分が20～70重量%、特に30～60重量%となるように使用

することが好ましい。

本発明におけるフェノール樹脂を製造する反応温度としては70～100℃、特に80～95℃が好ましい。また、反応時間は20～120分間、特に40～80分間が好ましい。

反応終了後、反応物を40℃以下に冷却して濾過又は离心分離等により固液を分離し、さらに水洗して乾燥する。

(実施例)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1～4

1. 1の3つ口フラスコにフェノール200g、37重量%のホルムアルデヒド水溶液(ホルマリン)20g、水70g、ヘキサメチレンテトラミン10g及び塩化カルシウム6.7gを攪拌しながら投入して均一な溶液とし、この溶液に攪拌下にフッ化ナトリウムの10重量%水溶液32gを添加した後、50分間かけて内容物を80℃まで加熱し、この温度を保持しながら攪拌を続けた。

内容物の温度が85℃に到達した後、10分間、40分間、60分間及び150分間毎に内容物をそれぞれ50gずつサンプリングした。各サンプルを30℃に冷却した後、0.5gの水を加えた。次いで、上澄み液を除去した後、下層の微小球化した樹脂を水洗して乾燥し、さらに6mmHg以下の減圧下に50～60℃で乾燥して、平均粒径約70μmのフェノール樹脂を得た。これらのフェノール樹脂をそれぞれ樹脂A、B、C及びDとする。

実施例5～7

1. 1のガラス製フラスコにノボラック樹脂(三井東圧化学特開第6000(融点70～78℃))200g、水150g及びアラビアゴム4gを仕込み、攪拌しながら内容物を95℃に加熱した。これにヘキサメチレンテトラミン20gを150gの水に溶解した溶液を加え、95℃に保持しながら攪拌を続けた。

ヘキサメチレンテトラミンの水溶液を加えた後、10分間、60分間及び150分間毎に内容物をそれぞれ50gずつサンプリングした。各サンプルを30℃に冷却した後、0.5gの水を加え、微小球化した樹脂

を濾紙を供って濾別し、次いで水洗、風乾し、さらに5 mmHg以下の減圧下に25℃で24時間乾燥して、平均粒径約 200 μ m のフェノール樹脂を得た。これらのフェノール樹脂をそれぞれ樹脂 E、F 及び G とする。

実施例 1～4、比較例 1～3

上記樹脂 A～G の伸びを前記 J I S の規定に基づいて測定した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	樹脂	樹脂の伸び (cm)
実施例 1	B	7.6
実施例 2	C	6.5
実施例 3	F	5.0
実施例 4	E	13.5
比較例 1	A	16.0
比較例 2	D	2.5
比較例 3	G	2.0

上記樹脂 A～G の各 10kg とポリステレンテレフタレート短繊維 (平均繊維長 5 mm, 平均横径 4 デニール) 20kg とをカーディングマシンで混合して

シートを得た。このシートを複合シート H₁ とする。この際の微粉末無水硫酸の添着量は 0.03 重量% であった。

比較例 5

ポリステレンテレフタレート短繊維として、平均繊維長 10mm, 平均横径 4 デニールの短繊維を用いた以外は、実施例 2 と同様にして複合シートを得た。このシートを複合シート I₁ とする。

複合シート A₁～I₁ の表面平滑性、気孔率並びに前記 J I S の規定に基づいた曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した結果を第 2 表に示す。

なお、表面平滑性は感応試験による結果を示したものである。

○ 滑らかな手触り × ざらざらした手触り

特開平 3-86529 (7)

リウェブ化し、150℃に設定したカレンダーロールを通すことにより、厚さ 10mm, 固付量 800g/m² の市 55cm のマントを得た。

これらを 170℃の温度に予熱したプレス成形機を用いて 1 kg/cm² の圧力で 5 分間加圧・加熱することにより、フェノール樹脂を硬化させて、厚さ 2 mm の複合シートを得た。

さらに、粒径 0.1 μ m の微粉末無水硫酸 20g を水 100g に分散させて微粉末シリカ系粒子の水分散液を得た。

上記の硬化したシートに上記微粉末無水硫酸分散液を含浸した後、100℃で 20 分間乾燥し、微粉末無水硫酸が添着した複合シートを得た。この際の微粉末無水硫酸の添着量は、0.5～3 重量% の範囲であった。

これらのシートをそれぞれフェノール樹脂 A～G に対応させて、複合シート A₁～G₁ とする。

比較例 4

微粉末シリカ系粒子として粒径 2.5 μ m の無水硫酸を用いた以外は、実施例 2 と同様にして複合

第 2 表

	複合シート	気孔率 (%)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	表面平滑性
実施例	1 B ₁	83	110	1800	○
	2 C ₁	81	90	1200	○
	3 F ₁	60	80	1200	○
	4 E ₁	65	100	2100	○
比較例	1 A ₁	82	120	2200	○
	2 D ₁	61	20	700	○
	3 G ₁	60	16	600	○
	4 H ₁	81	90	1300	○
例	5 I ₁	81	120	1300	×

第 2 表から明らかなように、複合シート A₁～I₁ の気孔率は、いずれも 60～83% であった。しかし、曲げ強度に関しては、A₁、B₁、C₁、E₁、F₁、H₁、I₁ の複合シートは、実用上十分な曲げ強度であったが、複合シート D₁、G₁ は、実用に耐えるものではなかった。

次に、直径 10mm の円板に切り抜いた複合シート

特開平3-86529 (8)

A, B, C, F, E, H)に1Nℓ/minの割合で空気を流し、前記の方法によって圧力損失を測定して、通気気孔の有無を調べた。

第 3 表

	複合シート	圧力損失 (mmHg)
実施例 1	B,	170
実施例 2	C,	130
実施例 3	F,	50
実施例 4	E,	270
比較例 1	A,	—
比較例 4	H,	130

比較の複合シート A の場合には、1Nℓ/minの割合で空気を流した時の圧力損失が極めて大きくて測定できなかった。このことは、複合シート A は通気気孔を有していないことを示している。また、第 3 表から明らかなように、本発明による複合シート B, C, F, E, 及び比較例 4 の複合シート H は、1Nℓ/minの割合で空気を流した時の圧力損失は300以下と低いものであり、通気気孔を有するものであった。また、本発明による高

実施例 1～4 及び比較例 4 の複合シートを調べたところ、気孔の大部分は通気気孔であった。

次に、幅20mm、長さ 150mmの板に切り抜いた複合シート B, C, F, E, H の水吸い上げ速度及び吸水率を測定した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	複合シート	吸水率 (重量%)	吸水速度 (mm/10秒)
実施例 1	B,	70	40
実施例 2	C,	75	45
実施例 3	F,	80	55
実施例 4	E,	65	35
比較例 4	H,	95	5

第 4 表から明らかなように、比較の複合シート H の場合には、吸水率が95重量%、水吸い上げ速度が5mm/10秒であり、親水性に劣ることを示している。しかるに本発明による複合シート B, C, E, F の吸水率は、65～80重量%、水吸い上げ速度は35～55mm/10秒であり、十分な親水性を有するものであった。

(発明の効果)

本発明の多孔性複合シートは、短繊維とバインダー樹脂とが一体化してなるので、曲げ強度、曲げ弾性率等の力学特性に優れており、特に曲げ弾性率が高いことによって優れた剛直性を示す。しかも、短繊維を使用しているため、表面平滑性が良好である。

さらに、気孔率が高いので、軽量であって取り扱いやすいものである。さらに、通気気孔を有するので、通気性に優れている。また、気孔率が高いので、通気気孔も多いものである。さらに、水吸い上げ速度が速く、吸水率が大きいものである。

したがって、散気板、濾過材、吸水板、水蒸気板、等として用いることができ、特にエアコンデyshoナー、電気冷蔵庫、冷蔵庫乾燥乾燥等の加湿板やドレン水の蒸散板に好適に利用することができ、その特性に上記力学特性が要求されるセパレータの成形用型材等の成形用型材にも好適に利用することができ、幅広い用途に利用することができるものである。

また、本発明の製造法は、特定の熱流動性を有する熱硬化性フェノール樹脂を用いるので、上記多孔性複合シートを簡単な操作で容易に得ることができる。

特許出願人 ユニチカ株式会社